

⑩日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開
⑫公開特許公報(A) 昭54—119563

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類 行内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)9月17日
C 08 J 9/16 25(S) H 501.2 7365—4F 発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑯発泡複合樹脂粒子

⑰特 願 昭53—26020
⑱出 願 昭53(1978)3月9日
⑲發明者 横山博之
平塚市中原1—11—17
同 井沢進

茅ヶ崎市浜見平15—2—501

⑳發明者 吉村正平
富岡市一ノ宮426—4
㉑出願人 日本スチレンペーパー株式会社
東京都千代田区内幸町2丁目1
番1号
㉒代理人 弁理士 板井一穂

明細書

1. 発明の名称 発泡複合樹脂粒子
2. 審査請求の範囲
表面層が発泡ポリオレフィン系樹脂からなり内部が発泡ポリスチレン系樹脂からなる2次発泡可能な発泡複合樹脂粒子。
3. 発明の詳細な説明
本発明は発泡体からなる成形物の原料としてすぐれた性質を有する発泡複合樹脂粒子に関するものである。

断熱材、緩衝材、包装材料等に広く利用されている熱可塑性合成樹脂の発泡体又はその成形物としては、現在ポリオレフィン系のものとポリスチレン系のものとがある。これらは軽量且つ安価であり、多くの用途においてすぐれた性能を發揮するため、その消費量は近年急速に増加してきた。しかしながら、ポリオレフィン系のものもポリスチレン系のものも、第1表に示したように物理的には一長一短あり、実用上はかなり厳格な使い分けが行われているのが現状である。たとえばポリ

スチレン系のものは剛性が大であるから重量物の包装に適するが、柔らかな表面を有する物品の包装に用いると傷をつけ易いという欠点を有する。一方、ポリオレフィン系のものは高荷重に耐えないので重量物の包装には適さないが、柔らかいという特徴を生かして軽包装及び貴重品等の包装に主として使われている。

第1表

	ポリスチレン系	ポリオレフィン系
剛 性	大	小
柔軟性	無	有
もろさ(常温)	もろい	しなやか
低 温 性	劣る	良 好
耐 烈 品 性	劣る	良 好
断 热 性	良 好	やゝ劣る

また製造技術上の問題として、ポリオレフィン系の場合には原料樹脂に含混させたブタン等揮発性の発泡剤が散逸し易く、発泡剤含混後は長時間保存できず、しかも発泡粒子成形時の2次発泡性

も悪いという問題があり、ポリスチレン系の場合に比べると、発泡・成形はかなり困難である。

このように一長一短ある従来の発泡体を改良し、ポリオレフィン系の長所とポリスチレン系の長所とを兼備した発泡・成形も容易な発泡体を得ようとする試みとして、例えばポリエチレン粒子にステレンモノマーを含浸後これを重合させることにより改質したものを原料樹脂として用いる特公昭52-47515号公報記載の方法がある。しかしながら、この方法ではステレンモノマーの含浸量をあまり大きくすることができず、改質効果は不充分且つ不安定なものである。またポリスチレンとポリオレフィンをブレンドしたものを用いる方法もあるが、ポリスチレン系の欠点であるもうさを解消することはできない。

本発明者は、上述のような現状に鑑み、発泡剤の保持性が良く発泡・成形が容易であり、しかもよりすぐれた物性を有する成形物を与える原料樹脂又は成形原料となる2次発泡可能な発泡粒子を見いだすべく研究を重ねた結果、本発明を完成

特開昭54-119563(2)
するに至ったのである。

上記目的を達成することに成功した本発明は、表面層が発泡ポリオレフィン系樹脂からなり内部が発泡ポリスチレン系樹脂からなる複合構造の2次発泡可能な発泡粒子を提供するものである。

第1図は上記本発明による発泡粒子の複合構造を示す断面図であって、1は発泡ポリオレフィン系樹脂、2は発泡ポリスチレン系樹脂である。但し本発明による発泡粒子及びその中にあらる発泡ポリスチレン系樹脂は図示したような真珠状のものに限定されるわけではなく、丸円体その他任意の形状のものであり得るが、粒子全体は実質的に発泡ポリオレフィン系樹脂で覆われていることが必要である。そして発泡ポリオレフィン系樹脂の平均的膜厚 μ が粒子直径Dの $1/6 \sim 1/100$ であることにより、発泡ポリスチレン系樹脂の体積が全体の30~94%であることが望ましい。ポリスチレン系樹脂が30%未満のときは複合構造としたことによる効果が充分でない。

粒子径は特に限定されるわけではないが、通常

(9)

0.5~7mm程度であることが望ましい。

本発明による発泡粒子は、上記樹脂成分中にこれら樹脂を発泡させるために用いた発泡剤の一部が残存していることにより、加熱すれば2次的に発泡し得るものである。

本発明による発泡樹脂粒子を構成するポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂としてはなんら特殊なものを必要とせず、通常発泡体の製造に使用されるものをいずれも使用することができる。特に好ましい具体例を示すと、ポリオレフィン系樹脂としては低密度ないし高密度のポリエチレン、エチレジ・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・プロピレン共重合体及びこれらの重合体を架橋させたものなどを、ポリスチレン系樹脂としてはポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ステレン・アクリロニトリル共重合体などを、それぞれ使用することができます。

次にこのような発泡性複合樹脂粒子を製造する方法につき詳述する。

ポリオレフィン系樹脂とポリスチレン系樹脂は同時に、但し別々の押出機を用いて加熱溶融し、溶融物の流れをポリオレフィン系樹脂が軽く、ポリスチレン系樹脂が芯になるごとく押出口金中に合流させて、太さが約0.5~5mmの繊維として押出す。押出された芯・鞘型の複合繊維を、それがまだ溶融状態にある間に、任意の手段で細断して粒状にする。得られる原料樹脂粒子(但しあまり溶融状態のもの)は切断面に芯部のポリスチレン系樹脂が現れているが、これを直ちに約50℃ないし用いたポリオレフィン系樹脂の軟化点よりも20℃高い温度(宜ましくは60~100℃)に加熱された不活性液体中を通過させると、表面張力により金体が球状になると共にポリオレフィン系樹脂が運動してポリスチレン系樹脂の露出面を覆う。なお上記繊維の切断は、空気中に押出された繊維について空気中で行うのが最も容易であるが、加熱媒体中に導入した繊維又は直接加熱媒体中に押出された繊維について行なってよい。加熱媒体としては通常は熱水で充分であり、溶融

(6)

樹脂粒子同士の融着を防止するため、炭酸カルシウムや塩基性炭酸マグネシウム等の不溶性無機微粉末を0.01～3重量%程度分散させておくことが望ましい。融着防止には、外にもポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロースなどが有効である。

粒状化と熱処理を終った原料樹脂は一旦冷却して固化させた後、発泡剤を含浸させるが、表面層が未架橋のポリオレフィン系樹脂である場合は、必要ならば発泡剤含浸に先立ち架橋剤で処理して該樹脂の架橋を行なう（架橋は発泡剤含浸と同時に行なうこともできるが、別々に行なうほうがよい。）。架橋剤によるポリオレフィン系樹脂の架橋法と架橋による改質効果は周知であるから、詳細な説明は省略する。

プロパン、ブタン、ヘジタン、ジクロロジフルオロメタン等の低沸点有機化合物からなる発泡剤の含浸は、ポリオレフィン系もしくはポリスチレン系の樹脂粒子に対して従来行われているのと同様の方法で行なうことができる。簡単には、上記処

理を終った原料樹脂を発泡剤中に浸漬すればよいが、オートクレーブ中、水及び発泡剤と共に、60～150℃好ましくは70～120℃に加熱すれば、より短時間で含浸を終了する。オートクレーブによる含浸法は、含浸を終った後加圧状態のオートクレーブから全処理混合物を大気中に放出することにより樹脂を発泡させて一挙に本発明の発泡粒子を得ることができ、有利である。

オートクレーブを用いて発泡剤含浸と発泡を統合で行なう場合は、含浸処理を終った樹脂粒子を、この種の発泡剤含浸樹脂のいわゆる予備発泡のための加熱処理と同様の処理に付して発泡させる。例えば常圧下で水蒸気処理する周知の方法により、5～50倍に発泡させる。また発泡剤含浸樹脂粒子を水に分散させ、オートクレーブ中で樹脂の軟化温度以上に加熱した後、大気中に一挙に放出して発泡させる特開昭52-77174号公報記載の方法を用いてもよい。

以上のようにして得られる本発明の発泡粒子は、残存する発泡剤が特に芯部の発泡ポリスチレン系

樹脂中に良く保持されるから、長時間保存後に成形しても良く再発泡して粒子相互の接着性も良好であるなど、すぐれた成形性を有する。本発明の発泡粒子は、前述の方法によって、2成分の比率が粒子ごとに見ても一定なものとするのは容易であるから、2次発泡性や成形性の粒子間変動は少なく、したがってこれから得られる成形物は発泡体として極めて均質なものである。

また本発明の発泡粒子を2次発泡させながら成形して得られる成形物は、発泡したポリオレフィン系樹脂中に粒状の発泡ポリスチレン系樹脂が多数分散したような組織のものとなるから、剛性が大である反面“こし”が強く、しかも表面はポリオレフィン系樹脂の発泡体のみからなる柔軟で低湿特性のすぐれたものである。したがって、特に繊維材として理想的なものを製造することができる。本発明による発泡粒子をそのまま粒状発泡体として使用する場合にも、物性面で上記成形物の場合とまったく同じ特長を示すことは言う迄もない。

以下実施例により本発明を説明する。なお実施例中「部」とあるのは重量部を意味する。

実施例 1

ポリスチレン（軟化点9.7℃）を内径9.0mmの押出機に供給し、210℃迄昇温し溶融させた後、芯一端型複合ダイの内層に送り込んだ。一方別の押出機（内径6.5mm）に低密度ポリエチレン（メルトインデックス5.0、密度0.923、軟化点9.5℃）を上記ポリスチレン100部に対して30部となるよう供給し、上記ダイの外層に送り込み、ダイ内部で上記ポリスチレンと合流させながら直徑1mmのオリフィスから空気中へ押出した。かくして形成された上記2成分からなる複合樹脂を直ちに回転刃で粒状に切断し、80℃の温水を通過させた後冷却、固化させた。得られた樹脂粒子は、ポリスチレン粒子がポリエチレンで被覆された平均直徑約1mm球状ないしが円筒状のものであった。この複合樹脂粒子100部を水200部、塩基性炭酸亜鉛1.0部、及びジクミルバーオキシド0.1部の混合物で処理してポリエチレンを架橋させ

(架橋後のポリエチレン層のグル分率は 50 % であった)、次いで発泡剤(ジクロロジフルオロメタン) 21 部を圧入し、攪拌しながら 80 ℃ に 2 時間保持した後冷却した。上記処理後の複合樹脂粒子は発泡剤を 15 重量% 含有しており、これを室温、開放状態で一週間放置したが発泡剤含有率は 13 重量% に低下したにすぎず、発泡剤の保持性は良好であった。

次にこの発泡性複合樹脂粒子を 120 ℃ の水蒸気に接触させて予備発泡させ、高密度 0.030 g/cm³ の発泡複合樹脂粒子を得た。この予備発泡粒子を一週間後板状に成形して得られた発泡成形体の物性を、同程度の密度を有する従来品のそれと共に第 2 表に示す。

特開昭54-119563(4)

PS/PB : ポリエチレンモノマーをポリエチレンに合成分合させたもの

の

試験 性 能	材 料	ポリエチレン 度 度 (g/cm ³)	PS/PB 度 (kg/cm ³)	本発明品	
				90° 折曲試験 折れない	30° 折れる 45° 折れる 折れない
	ポリエチレン	0.030	0.030	0.034	0.031
				1.9	1.7
				1.8	

実施例 2

ポリスチレン(軟化点 98 ℃)を内径 90 mm の押出機に供給し、210 ℃ 迄昇温し溶融させた後、芯-鞘型複合ダイの内層に送り込んだ。一方、別の押出機(内径 65 mm)にて、低密度ポリエチレン(メルトイインデックス 3.0、密度 0.920、軟化点 95 ℃)を上記ポリスチレン 100 部に対して 30 部となるように供給し、上記ダイの外層に送り込み、ダイ内部で上記ポリスチレンと合流させながら直径 1 mm のオリフィスから空気中へ押出した。かくして形成された上記 2 成分からなる複合線条を直ちに回転刃で粒状に切断し、80 ℃ の温水中を通過させた後冷却、固化させた。得られた樹脂粒子は、ポリスチレン粒子がポリエチレンで被覆された平均直径約 1 mm の球状ないしだ円体状のものであった。この複合樹脂粒子 100 部を水 200 部、塩基性炭酸亜鉛 1.0 部、及びジクミルペーオキシド 0.1 部と共に耐圧容器に仕込み、攪拌下に加熱してポリエチレンを架橋させた後、一旦冷却し、次いでブタン 15 部を圧入し、攪拌し

ながら 105 ℃ に保持した。この後耐圧容器の底部に設けた放出バルブを開放して内容物を常圧管へ放出し、樹脂粒子を予備発泡させた。得られた発泡粒子は発泡前の粒子と同様の複合構造を有しており、ポリスチレン層、ポリエチレン層とも良く発泡していた。その平均粒径は 3.3 mm、高密度は 0.028 g/cm³ であった。この発泡粒子を室温、開放状態で一週間放置した後、板状に成形したところ、得られた発泡成形体の高密度は 0.031 g/cm³ であり、成形性は良好であった。また成形体の物性は実施例 1 によるものと同等であった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明による発泡粒子の断面図である。

1 : 発泡ポリオレフィン系樹脂

2 : 発泡ポリスチレン系樹脂

代理人 博士 板井一穂

特開昭54-119563(5)

才一圖

